

**COMPOSITION CONTAINING PHENOL RESIN AND PRODUCTION METHOD OF ITS CURED MOLDED ARTICLE**

**Publication number:** JP2001123012

**Publication date:** 2001-05-08

**Inventor:** SHIRAISHI NOBUO; KUDO KENICHI

**Applicant:** SHIRAISHI NOBUO; SANWA DENBUN KOGYO KK

**Classification:**

**- international:** *C08J5/00; C08K3/00; C08L3/04; C08L61/34; C08L97/02; C08L101/16; C08J5/00; C08K3/00; C08L3/00; C08L61/00; C08L97/00; C08L101/00; (IPC1-7): C08L3/04; C08J5/00; C08L61/34; C08L97/02*

**- european:**

**Application number:** JP19990305345 19991027

**Priority number(s):** JP19990305345 19991027

**Report a data error here**

**Abstract of JP2001123012**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a composition containing a phenol resin prepared by using starch-bearing waste matters by-produced from the starch industry for the reutilization of the waste matters including a corn seed coat by-produced from the starch industry and provide a process for producing a cured molded article obtained by heating and curing the composition. **SOLUTION:** A resin composition is prepared by reacting starch-bearing waste matters by-produced from the starch industry with phenols in the presence of an acid catalyst at a temperature of 100-220 deg.C to undergo liquefaction and then neutralization to produce a phenol resin and mixing the resulting phenol resin with a curing agent and a filler.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-123012

(P2001-123012A)

(43) 公開日 平成13年 5 月 8 日 (2001. 5. 8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 L 3/04		C 0 8 L 3/04	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/00	C E P	C 0 8 J 5/00	C E P 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	
C 0 8 L 61/34		C 0 8 L 61/34	
97/02		97/02	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-305345

(22) 出願日 平成11年10月27日 (1999. 10. 27)

(71) 出願人 591063154  
白石 信夫  
京都府京都市左京区下鴨狗子田町13- 3  
(71) 出願人 591173213  
三和澱粉工業株式会社  
奈良県橿原市雲梯町594番地  
(72) 発明者 白石 信夫  
京都府京都市左京区下鴨狗子田町13- 3  
(72) 発明者 工藤 謙一  
奈良県大和高田市幸町 6 - 3 - 718  
(74) 代理人 100062144  
弁理士 青山 葆 (外 1 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フェノール系樹脂含有組成物およびその硬化成形体の製造法

(57) 【要約】

【課題】 トウモロコシの種皮を含むデンプン工業廃棄物の再利用において、それを使用し調製されるフェノール系樹脂含有組成物、およびそれを加熱硬化して得られる硬化成形体の製造法の提供。

【解決手段】 デンプン工業廃棄物を酸触媒の存在下、100～220℃においてフェノール類と反応させて液化した後、中和し、得られるフェノール系樹脂に硬化剤および充填剤を混合することにより調製される樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 澱粉系物質を酸触媒の存在下、100～220℃においてフェノール類と反応させて液化した後、中和し、得られるフェノール系樹脂に硬化剤および充填剤を混合することにより調製されるフェノール系樹脂含有組成物。

【請求項 2】 澱粉系物質を酸触媒の存在下、100～220℃においてフェノール類と反応させて液化し、ホルムアルデヒドをさらに添加して共重縮合した後、中和し、得られるフェノール系樹脂に硬化剤および充填剤を混合することにより調製されるフェノール系樹脂含有組成物。

【請求項 3】 フェノール類が、置換または未置換のフェノールまたはビスフェノールから選ばれる、請求項 1 または 2 記載のフェノール系樹脂含有組成物。

【請求項 4】 澱粉系物質がトウモロコシ種皮である請求項 1 または 2 記載のフェノール系樹脂含有組成物。

【請求項 5】 酸触媒が有機酸、無機酸またはルイス酸から選ばれる少なくとも 1 つである請求項 1 または 2 記載のフェノール系樹脂含有組成物。

【請求項 6】 請求項 1～5 のいずれかに記載のフェノール系樹脂含有組成物を加熱硬化することを含む、硬化成形体の製造法。

【請求項 7】 請求項 6 記載の製造法により製造される硬化成形体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【用語の定義】本発明において、「液化」とは、澱粉系物質が、フェノール類との反応により、固相状態から液相状態へ液化溶解することを意味する。

## 【0002】

【発明の属する技術分野】本発明は、澱粉系物質、特に高付加価値利用が困難とされていたデンプン工業廃棄物であるトウモロコシの種皮の再利用を目的とし、澱粉系物質とフェノール類との反応生成物であるフェノール系樹脂含有組成物、およびその硬化成形体の製造法に関する。

## 【0003】

【従来の技術】近年、天然由来物質を利用して樹脂成形物を製造する努力が成されつつある。天然由来物質の使用は、石油などの化石原料の使用に歯止めをかけて、限りある資源の枯渇を防止すると共に、天然物が本来有している生分解性によって、破棄された後でも生態系に害を及ぼさない物質に還元できるため、地球或いは環境にやさしい材料となり得る点で注目されている。事実、最近では、化学におけるパラダイム転換として著名になったグリーンケミストリーでも原料として石油系でなくバイオマス系を用いるべきとされており、また他方では、本年（1999年）8月12日付けで米国大統領が 5 大臣に宛てたバイオ由来材料の開発を促す書類も報告されてい

る。しかしながら、現実には克服すべき技術的問題点が多く、実用化されている技術は未だ非常に少ない。天然由来物質を使用した技術としては、最初に、木材などのセルロース（リグノセルロース）の利用が提案された

（特開昭61-261358号公報および特開昭62-79230号公報等参照）。例えば、前記公報には、リグノセルロースをフェノール類または多価アルコール類の存在下、210～260℃の温度で加熱加圧して液化することが開示されており、接着剤や硬化成形物への応用も提案されている。さらに、特開平1-45440号公報、特開平1-158021号公報、特開平1-158022号公報、特開平3-263417号公報、特開平6-226711号公報、特開平8-225633号公報等には、前記リグノセルロースをフェノール類または多価アルコール類と酸触媒との存在下において、100～200℃の温度に加熱して液化したものをを用いて接着剤や発泡体を製造する方法が開示されている。

【0004】木材などのセルロースに次いで、最近注目されているのが、穀物から得られるデンプンの利用である。デンプンは、セルロースと同様に、最も重要な多糖類であるが、それ自体は熱加工性を有しておらず、ボードやシートなどへ熱圧成形するのは困難である。デンプンは、わが国において年間約300万トン生産されている。その製造工程において副生する種皮、胚芽、蛋白などの量は約100万トンに達する。さらに、食品工業における澱粉加工、食品調理時並びに食品利用後、大量の澱粉系残廃物が発生する。これらの廃棄物は、家畜の飼料以外には殆ど使用されず、大量のものが焼却などの手段により廃棄されているのが現状である。このような余剰のデンプン廃棄物を種々の用途、特に、熱硬化性または熱可塑性樹脂と同様に成形やその他の工業用途に利用できれば、生分解性を有する材料が得られると考えられる。澱粉系物質の熱硬化性樹脂化の試みとしては、例えば特開平6-136168号公報には、デンプンおよびその工業廃棄物であるトウモロコシ種皮を酸触媒および多価アルコールの存在下、30～200℃に加熱して得られる液化物を、発泡剤や多価イソシアネートと混合し反応させて、発泡体を製造する方法が開示されている。こうして得られる発泡体は、生分解性に優れているため必ずしも廃棄焼却をする必要が無く、それを行うとしても、廃棄焼却に要する熱量を低減できる。しかしながら、前記公報に記載の発明には、デンプンの液化反応時間が長く、得られる液化物の経時安定性が低い等の欠点がある。また、液化物から最終的に得られる樹脂組成物の種類も限られたものとなる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記問題点を克服し、かつデンプン工業廃棄物であるトウモロコシ種皮を含む澱粉系物質にフェノールを作用させて液化した後、樹脂化することにより、常用のプラスチック材料と同等ないしそれより優れた化学的および機械的

特性を発現し得ると共に、生分解性を備えたフェノール系樹脂含有組成物を調製し、およびそれを用いた硬化成形体の製造法を提供することである。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、澱粉系物質を酸触媒の存在下、100～220℃においてフェノール類と反応させて液化した後、中和し、得られるフェノール系樹脂に硬化剤および充填剤を混合することにより調製されるフェノール系樹脂含有組成物を提供する。あるいは、本発明は、澱粉系物質を酸触媒の存在下、100～220℃においてフェノール類と反応させて液化し、ホルムアルデヒドをさらに添加して共重縮合した後、中和し、得られるフェノール系樹脂に硬化剤および充填剤を混合することにより調製されるフェノール系樹脂含有組成物を提供する。さらに、本発明は、前記フェノール系樹脂含有組成物を加熱硬化することを含む、硬化成形体の製造法、およびその製造法により製造される硬化成形体も提供する。

#### 【0007】

【発明の効果】本発明に拠れば、酸触媒およびフェノール類の存在下において澱粉系物質の液化反応を、短時間で容易に達成することができる。特に、本発明に拠れば、デンプンおよびデンプン誘導体のみならず、フェノールに起因する高い加溶媒分解性や酸加水分解性を示すトウモロコシの種皮（いわゆる、コーンフィード）等が利用できる。本発明では、従来、付加価値が低く、廃棄処分されていたデンプン工業廃棄物を原材料とすることが可能であるため、資源を有効に利用できるのみならず、高強度の硬化成形体を容易にかつ低コストで製造することができる。特にトウモロコシ種皮などは、デンプンおよびデンプン誘導体とは全く異なる独特の成分を含有しており、本発明では、これら原料の低分子化をより容易にかつ速やかに進行でき、結果として反応性の高いフェノール化誘導体（すなわち、フェノール系樹脂）を含有する組成物の製造が可能となる。上述のごとく得られるフェノール系樹脂含有樹脂組成物を硬化成形してなる本発明の硬化成形体は、架橋密度が高く、市販のノボラック樹脂と同等ないしそれ以上の高い機械強度（例えば、曲げ強度等）も発現する。さらに、本発明によれば、フェノール系樹脂含有樹脂組成物と共重縮合反応させるホルムアルデヒドの量を低減できることから、環境保全にも有効である。

#### 【0008】

##### 【発明の実施の形態】樹脂組成物

本発明の第一態様であるフェノール系樹脂含有組成物は、(1)澱粉系物質を酸触媒の存在下、100～220℃においてフェノール類と反応させて液化物を生成する工程、(2)前記液化物を中和して、フェノール系樹脂を調製する工程、および(3)得られたフェノール系樹脂に、硬化剤および充填剤を混合する工程を含む方法によ

り調製される。本発明のフェノール系樹脂含有組成物は、別法として、前記工程(1)の後、(2')得られた液化物にホルムアルデヒドを添加して共重縮合反応させた後、中和してフェノール系樹脂を調製する工程、および(3')前記フェノール系樹脂に硬化剤および充填剤を混合する工程を含む調製方法により調製されてもよい。

#### 【0009】(1)：澱粉系物質の液化

最初に、澱粉系物質を酸触媒の存在下、100～220℃においてフェノール類と反応させて液化する。本発明において出発原料として用いられる澱粉系物質は、トウモロコシ澱粉、馬鈴薯澱粉、タピオカ澱粉、小麦澱粉などの各種澱粉、およびそれらの誘導体（例えば、エステル化、エーテル化、酸化または酵素分解されたもの）に加え、澱粉製造工程で大量に副生する工業廃棄物としてのトウモロコシ種皮、またはタンパク質および脂肪なども包含するものとする。トウモロコシの種皮は、トウモロコシの種類や適用されるデンプン製造工程などによっても異なるが、通常、セルロースおよびヘミセルロースを主成分とし、タンパク質、残留デンプン、灰分および水分を含有するものである。

【0010】澱粉系物質として、上述の各種デンプンのエステル化またはエーテル化物を使用する場合、前記エステル化またはエーテル化物中のグルコース残基1個当たりの平均置換水酸基数を表わす置換度が、0.01～0.5の範囲のものを使用することが好ましい。あるいは、架橋したデンプン誘導体としては、前記置換度が0.0003～0.01のものを好ましく使用する。

【0011】前記デンプン誘導体は、従来既知のエステル化剤、エーテル化剤または架橋剤のいずれかを使用して調製されたものであってよい。好適に使用され得るエステル化剤の例としては、ギ酸、無水ギ酸、酢酸、無水酢酸、酢酸ビニル、飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸、塩化アセチル、ケテン、リン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム等が；エーテル化剤の例としては、塩化メチル、酸化エチレン、エチレンクロロヒドリン、モノクロル酢酸、ジエチルアミノエチルクロリド、2,3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリド等が挙げられる。他方、好適に使用され得る架橋剤の例は、オキシ塩化リン、トリメタリン酸、アクロレイン、エピクロロヒドリン等を包含する。

【0012】前記デンプン誘導体は、得られるデンプン誘導体中のグルコース残基1個当たりの平均置換カルボキシル基数を表わす置換度が0.00001～0.02程度の酸化デンプン；またはデンプンを $\alpha$ -アミラーゼ、 $\beta$ -アミラーゼ、グルコアミラーゼ、イソアミラーゼ、 $\alpha$ -グルコシダーゼ、プルラーゼなどの加水分解酵素を作用して分解したデンプン加水分解物であってもよい。

【0013】本発明において、澱粉系物質として使用される前記デンプンまたはその誘導体またはトウモロコシ

の種皮等はいずれも、取り扱いが容易であることから、使用時に粉末状または粒子状であることが好ましいが、その粒子寸法は、フェノール類との液化反応工程において、十分に加溶媒分解し得る程度であれば、特に限定されるものではない。

【0014】本発明では、前記澱粉系物質を加溶媒分解性の高いフェノールまたはフェノール誘導体を使用する。このようなフェノール類の例としては、例えば、フェノール、*o*-、*m*-または*p*-クレゾール、3, 5-, 2, 3-または2, 6-キシレノール、*o*-、*m*-または*p*-プロピルフェノール、*o*-、*m*-または*p*-ブチルフェノール、*o*-、*m*-または*p*-sec-ブチルフェノール、*o*-、*m*-または*p*-tert-ブチルフェノール、ヘキシルフェノール、フェニルフェノール、オクチルフェノール、ナフトールなどの一価のフェノール；カテコール、レゾルシノール、キノール、アクリルレゾルシノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等の二価のフェノール；およびピロガノール、フロログルシル、トリヒドロベンゼン、没食子酸等の三価のフェノール；並びに、これらの塩化物等が挙げられる。前記フェノール類は、単独でまたは2種以上を組み合わせ使用し得る。

【0015】本発明において好適に使用される酸触媒としては、硫酸、塩酸等のような無機酸（いわゆる、鉱酸）；トルエンスルホン酸、フェノールスルホン酸等の\*

$$CP(\%) = (W_1 - W_2) / (W_0 - W_r) \times 100 \quad (1)$$

上記式(1)中、 $W_1$ は、フェノール類の仕込み重量、 $W_2$ は、未反応のフェノール類の重量、 $W_0$ は、澱粉系物質の仕込み重量、および $W_r$ は、未液化澱粉系物質の重量をそれぞれ表わす。ここで、前記 $W_2$ は、液化反応後の試料を高圧液体クロマトグラフィー(HPLC)法等を用いて分析した値であってよい。

【0018】工程(1)における前記液化反応は、100～220℃、好ましくは130～200℃、最も好ましくは150～200℃において、15～300分間、好ましくは30～120分間行なわれる。特に、澱粉系物質としてトウモロコシ種皮を用いる場合、前記酸触媒の使用重量を増量してかつ反応温度を高めることにより、液化反応をより効果的に進行させることができる。

【0019】前記液化反応は、前記温度範囲での加熱に加えて、反応混合物を適宜攪拌することによって、より効率よく進行できる。例えば、回転数30～300rpmで反応系内を攪拌することにより、トルクを付与しない場合の液化反応時間(30～300分間)に比べて、より短時間で(例えば、15～200分間で)再現性良く、安定かつ確実に澱粉系物質を液化することができる。

【0020】本工程(1)では、液化反応の初期において、発熱により反応が暴走するのを抑制したり、出発物質である澱粉系物質の水分を効率良く系外に排出するた

\* ような有機酸；または塩化アルミニウム、塩化亜鉛および三フッ化ホウ素等のルイス酸から選ばれてよい。

【0016】本発明において、液化物の調製に関する工程(1)では、好ましくは、澱粉系物質5～800重量部、特に10～500重量部を、通常0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部の量の酸触媒の存在下において、前記フェノール類またはフェノール類の混合物100重量部に添加する。澱粉系物質の使用量が5重量部未満の場合、得られた液化物を次の工程において樹脂化することが困難となる。澱粉系物質の量が800重量部を超えると、液化反応が十分に進行しない。ただし、本工程(1)による液化物の調製が2軸エクストルーダーを用いて行われるのであれば、800重量部を超える澱粉系物質を使用することが可能であり、例えば、澱粉系物質としてトウモロコシ種皮を使用する場合、約1,000重量部まで増加しても液化反応は十分に進行し得る。

【0017】本発明において、工程(1)の前記液化反応は、原料の使用重量（すなわち、仕込み重量）に対する未液化澱粉系物質および未反応のフェノール類の重量をそれぞれ測定し、下式に従って決定される澱粉系物質と結合したフェノールの量：CP(%)が、好ましくは少なくとも70%、より好ましくは少なくとも75%となるまで行われる。

【数1】

め、反応初期および/または反応中に、水と共沸し得る有機溶媒または生成する液化物を溶解し得る溶媒等を、全反応系を100重量部として、10～500重量部の量で添加してもよい。

【0021】本工程(1)で得られる液化物は、アルデヒド類、エポキシ類またはイソシアネート類との反応性を有することを特徴とする。

【0022】(2)または(2')：フェノール系樹脂の調製次に、前記工程(1)における液化反応後、酸性の前記液化物に、MgO、NaOHおよびイミダゾール等の通常既知の中和剤を添加して中和反応に付すことにより、フェノール系樹脂が調製され得る[工程(2)]。

【0023】あるいは、上述の工程(1)で得られた液化物に、ホルムアルデヒドを添加して共重縮合反応させた後、中和して、フェノール系樹脂を調製してもよい[工程(2')]。本発明の工程(2')において、ホルムアルデヒドは、前記液化物中の未反応フェノール残渣量に対するモル比1.5以下、好ましくは0.2～1.0となる量で添加される。前記本発明の工程(2')では、ホルムアルデヒドは、そのままの形態または水溶液の状態で（すなわち、ホルマリンとして）添加されてよい。前記液化物にアルデヒドを添加した後、約80～105℃において90分以内、好ましくは10～60分間で反応させた後、工程(2)と同様に中和剤を添加して中和反応に付す

る。場合により、液化物にホルムアルデヒドを添加した後、前記反応を行うことなく、直ちに中和反応に付してもよい。

【0024】アルデヒドの添加および無添加に関わらず、前記中和反応生成物は、5～180mmHgの減圧下、例えば60～180℃に加熱して、澱粉系物質と結合していない未反応フェノール類、または添加した場合は、水と共沸し得る有機溶媒や生成する液化物を溶解し得る溶媒等を除去した後、当該分野において既知の乾燥手段を用いて乾燥される。

【0025】得られる乾燥物は、らい潰機、冷凍粉碎機、ウィリーミルまたは乳鉢等の通常的手段を用いて、好ましくは（常温で）0.01～5mm程度まで粉碎する。しかしながら、所望により、乾燥の際に中和反応生成物から前記フェノール類を完全に除去してしまわず、未反応フェノールを一部含有したままの状態での工程(3)に付す場合は、粉碎しなくてもよい。

【0026】(3)：フェノール系樹脂含有組成物の調製  
前記フェノールの液化工程(2)で得られたフェノール系樹脂に、硬化剤および充填剤を添加し、混合することにより、本発明のフェノール系樹脂含有組成物が得られる。

【0027】本発明において使用される好適な硬化剤の例としては、ヘキサメチレンテトラミン（いわゆる、ヘキサミン）が挙げられ、場合により、パラホルムアルデヒド、トリオキサンなども使用できる。さらに、最終製品の必要とする特性に応じて、前工程で得られたフェノール系樹脂に、エポキシ樹脂を添加してエポキシフェノール樹脂組成物としても；ジイソシアネート化合物を硬化剤として添加してポリウレタンまたはポリ尿素樹脂組成物としてもよい。あるいは、前記フェノール系樹脂に、尿素樹脂、メラミン樹脂または尿素-メラミン樹脂を添加し、混合系樹脂含有組成物として3次元硬化することも可能である。

【0028】本工程(3)で使用される好適な充填剤としては、木粉、木材繊維（すなわち、パルプ）、リグニンまたはリグニン化合物、合成繊維；およびケイ石、珪藻土、ガラス、アルミナ、マイカ、カーボンブラックまたは炭化ケイ素などの無機物が挙げられ、これらはいずれも単独または2種以上を組み合わせ使用できる。

【0029】得られるフェノール系樹脂含有組成物全重量に対し、前記硬化剤は1～25重量%、好ましくは5～20重量%の量で、および前記充填剤は20～80重量%、好ましくは30～70重量%の量で、それぞれ添加されてよい。

【0030】さらに、前記フェノール系樹脂には、上記必須成分（硬化剤と充填剤の組み合わせ、または充填剤）に加え、所望の製品を製造するのに必要な各種添加物、例えば、アルキルレゾルシノール等の補強剤；多価エポキシ化合物、ジイソシアネート化合物等の架橋剤；

酸化カルシウム、酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等の硬化促進剤；顔料；難燃剤；ステアリン酸、ステアリン酸カルシウム等の滑材などを添加してもよい。これら添加物は、樹脂組成物全重量に対し、合計5～30重量%、好ましくは8～25重量%の量であることが望ましい。

【0031】この工程(3)において、前工程(2)で得られたフェノール系樹脂に上記各添加物を混合・混練する手段としては、例えば、内部にリボン型回転羽根および外側に加熱用ジャケットを装備したニーダー型構造の混合機またはバンバリーミキサー、あるいはスクリー押し出し型混練機、コニーダ、加熱ロールまたはボールミル等を単独または2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0032】上述の工程を経て調製される本発明の樹脂組成物は、接着剤や成形材料、衝撃吸収材等の用途に加え、食品の梱包用材料としても使用され得る。

#### 【0033】硬化成形体

本発明は、第二態様として、上述の方法により得られる本発明の樹脂組成物を加熱硬化して硬化成形体を製造する方法も提供する。樹脂組成物を加熱硬化する方法は、前記樹脂組成物を、金型を用いてのホットプレス等の加熱圧縮手段を用い、140～200℃、好ましくは170～180℃、5～100MPa、好ましくは10～80MPaにおいて6秒～20分間、好ましくは2～10分間のような成形条件に付すことにより、高い架橋密度と、ノボラック樹脂と同等ないしそれ以上の高強度を有する硬化成形体を得ることができる。

【0034】前記加熱・加圧成形条件およびそのために使用される手段は、所望の硬化成形体の用途に応じて適宜変化してよい。例えば、本発明の樹脂組成物を接着剤としての用途に提供する場合、前記樹脂組成物を所望の部位に塗布した後、上記の加熱条件から選ばれる所望の範囲において硬化することで、高い接着力の接着剤硬化物が得られる。

#### 【0035】

【実施例】本発明を、以下の実施例を用いてより詳細に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

#### (1) 澱粉系物質の液化反応

##### 実施例1

澱粉系物質としてのトウモロコシ種皮10gを、50mL容のガラス製三口フラスコに秤取し、そこへ硫酸を均一に混合したフェノール30gを添加した。硫酸の量は、フェノールの3重量%の量（＝0.9g）とした。これらを、常圧、150℃において20分間還流加熱し、液化した。液化反応後、反応フラスコ中から混合物をメタノールで300mLビーカーに洗い出し、得られたメタノール希釈液を20分間攪拌した後、ガラス繊維濾過紙を用いて減圧濾別した。濾別されたメタノール不

溶区分を、105℃において24時間乾燥させた後、重量分析法で未液化トウモロコシ種皮重量(g)を測定した。一方、濾過されたメタノール可溶区分をHPLCで分析し、未反応フェノール量を測定した。測定された未液化トウモロコシ種皮重量を $W_r$ および未反応フェノール量を $W_2$ とし、上記式(1)に従って結合フェノール量:CP(%)を決定した。トウモロコシ種皮の仕込み重量(10g)に対する未液化トウモロコシ種皮残渣量(%)および上記により得られたCP値(%)を、各液化反応成分配合量と共に表1に示す。

#### 【0036】実施例2～7

液化反応時間を30、60、90、120、150または180分間としたこと以外は、実施例1と同様にし、トウモロコシ種皮を液化し、その後、未液化トウモロコシ種皮残渣量および未反応フェノール量を測定することにより、結合フェノール量:CP(%)を決定し \*

\*た。トウモロコシ種皮の仕込み重量(10g)に対する未液化トウモロコシ種皮残渣量(%)および上記により得られたCP値(%)を、各液化反応成分配合量と共に表1に示す。

#### 【0037】比較例1～7

フェノールの代わりにポリエチレングリコール400:グリセリン(重量比)=4:1の混合物30gを使用したことおよび、液化反応時間を20、30、60、90、120、150または180分間としたこと以外は、実施例1と同様にし、トウモロコシ種皮を液化した。トウモロコシ種皮の仕込み重量(10g)に対する未液化トウモロコシ種皮残渣量(%)を各液化反応成分配合量と共に表1に示す。

#### 【0038】

#### 【表1】

実施例	澱粉系物質 <sup>a)</sup> (g)	フェノール類 <sup>b1)</sup> (g)	酸触媒 <sup>c)</sup> (g)	液化反応条件		乾燥条件		非液化 トウモロコシ 種皮残渣量 (%)	CP (%)
				温度/時間 (℃) (分間)	温度/時間 (℃) (時間)	温度/時間 (℃) (時間)	温度/時間 (℃) (時間)		
1	10	30	0.9	150/20	105/24	105/24	105/24	13.01	102.5
2	10	30	0.9	150/30	105/24	105/24	105/24	12.47	115.7
3	10	30	0.9	150/60	105/24	105/24	105/24	11.23	131.1
4	10	30	0.9	150/90	105/24	105/24	105/24	10.75	138.4
5	10	30	0.9	150/120	105/24	105/24	105/24	10.26	141.9
6	10	30	0.9	150/150	105/24	105/24	105/24	9.65	143.0
7	10	30	0.9	150/180	105/24	105/24	105/24	9.52	146.9
比較例	澱粉系物質 <sup>a)</sup> (g)	多価アルコール <sup>b2)</sup> (g)	酸触媒 <sup>c)</sup> (g)	液化反応条件		乾燥条件		非液化 トウモロコシ 種皮残渣量 (%)	
				温度/時間 (℃) (分間)	温度/時間 (℃) (時間)	温度/時間 (℃) (時間)	温度/時間 (℃) (時間)		
1	10	30	0.9	150/20	105/24	105/24	105/24	16.06	
2	10	30	0.9	150/30	105/24	105/24	105/24	15.41	
3	10	30	0.9	150/60	105/24	105/24	105/24	14.43	
4	10	30	0.9	150/90	105/24	105/24	105/24	14.40	
5	10	30	0.9	150/120	105/24	105/24	105/24	13.85	
6	10	30	0.9	150/150	105/24	105/24	105/24	13.24	
7	10	30	0.9	150/180	105/24	105/24	105/24	12.54	

a) : トウモロコシ種皮を使用した。

b 1) : フェノールを使用した。

b 2) : ポリエチレングリコール400:グリセリン(重量比)=4:1の混合物を使用した。

c) : 濃硫酸

【0039】デンプン工業廃棄物であるトウモロコシ種皮をフェノールで液化した実施例1～7では、20分の液化反応後、未液化トウモロコシ種皮残渣量が13%であったが、反応時間の増加につれて前記残渣量の減少が確認された。すなわち、表1の結果は、液化反応180分後でも未だ反応が続いていることを示している。CP

40 値は、液化反応20分で既に102%を超えており、この値が液化時間と共に徐々に増加していくことも確認された。これらに対し、多価アルコール(ポリエチレングリコール/グリセリン混合系)を用いてトウモロコシ種皮を液化した比較例1～7では、上記実施例1～7に比べ、トウモロコシ種皮の未液化残渣量がいずれも高くなっている。これらの結果から、デンプン工業廃棄物としてトウモロコシ種皮を使用する場合、多価アルコールに比べて、フェノールを使用して調製された樹脂組成物の方が、反応性の点でより優れていることが分かる。

#### 【0040】実施例8

コーンスターチ10gを50mL容のガラス製三口フラスコに秤取し、そこへ硫酸0.9g(=使用するフェノールの3重量%の量)を均一に混合したフェノール30gを添加した。これらを、常圧、150℃において20分間還流加熱し、液化した。液化反応後、混合物を反応フラスコからメタノールで300mLビーカーに洗い出し、得られたメタノール希釈液を20分間攪拌した後、ガラス繊維濾過紙を用いて減圧濾別した。濾別されたメタノール不溶区分を、105℃において24時間乾燥させた後、重量分析法で未液化デンプン残渣量を定量した。一方、濾過されたメタノール可溶区分をHPLCで分析し、未反応フェノール量を測定した。測定された未液化デンプン残渣量を $W_r$ および未反応フェノール量を $W_2$ とし、上記式(1)に従って結合フェノール量:CP(%)を決定した。コーンスターチの仕込み重量(1\*

\*0g)に対する未液化デンプン残渣量(%)および上記により得られたCP値(%)を、各液化反応成分配合量と共に表2に示す。

#### 【0041】実施例9~13

液化反応時間を30、60、90、120または180分間としたこと以外は、実施例8と同様にして、デンプンを液化し、その後、未液化デンプン残渣量および未反応フェノール量を測定することにより、結合フェノール量:CP(%)を決定した。コーンスターチの仕込み重量(10g)に対する未液化デンプン残渣量(%)および上記により得られたCP値(%)を、各液化反応成分配合量と共に表2に示す。

#### 【0042】

#### 【表2】

実施例	澱粉系物質 <sup>a)</sup> (g)	フェノール類 <sup>b)</sup> (g)	酸触媒 <sup>c)</sup> (g)	液化反応条件	乾燥条件	非液化 デンプン 残渣量(%)	CP (%)
				温度/時間 (℃) (分間)	温度/時間 (℃) (時間)		
8	10	30	0.9	150/20	105/24	0	134.0
9	10	30	0.9	150/30	105/24	0	140.1
10	10	30	0.9	150/60	105/24	0	158.1
11	10	30	0.9	150/90	105/24	0	162.7
12	10	30	0.9	150/120	105/24	0	166.7
13	10	30	0.9	150/180	105/24	0	167.5

a): コーンスターチを使用

b): フェノールを使用

c): 濃硫酸

【0043】表2より、本発明の方法によって澱粉系物質であるコーンスターチを液化する反応は、150℃、20分で既に完了していることが分かる。さらに、結合フェノール量の値はトウモロコシ種皮の液化の場合よりも大きく、液化反応が終了したと思われた後でも、その結合フェノール量は、液化反応時間と共に増加していくことも示されており、反応効率の高い液化反応であることが確認された。

#### 【0044】(2) フェノール系樹脂の調製

##### 実施例14

本実施例は、コーンスターチとフェノール類を重量比=1:3とした場合のフェノール系樹脂オリゴマーの調製例を表わしている。前記実施例10で得られたデンプン液化物(CP=158.1%)のメタノール溶解区分

(すなわち、濾液)に酸化マグネシウムを添加して中和した。次に、メタノールを50℃で蒸発させた後、遊離未反応フェノールを180℃、減圧下において留去することにより、フェノール系樹脂オリゴマーを得た。得られた固体状の前記樹脂オリゴマーを、冷凍粉碎機または乳鉢を用いて粉碎し、粉末状にした。粉末状樹脂オリゴマーの熱的性質を、島津製作所製フローテスタCF-T

500Aを用いて測定した。熱的性質は、熱軟化温度: $T_s$ 、熱流動温度 $T_f$ 、および130℃、 $1.225 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ のせん断応力下における熔融粘度について測定した。結果を表3にまとめる。また、後述の比較例10に示すように、対照試料として、市販のNOVOLAC樹脂(日立化成工業社製;商品名HP-700NK;数平均分子量3814)について、同一条件下で測定された熱軟化温度: $T_s$ および熱流動温度 $T_f$ を併せて表3に示す。

#### 【0045】実施例15

本実施例では、デンプン工業廃棄物としてのトウモロコシ種皮とフェノール類とを重量比=1:1で、200℃において30分間液化反応させて、フェノール系樹脂を調製した。トウモロコシ種皮6gを、20mL容のステンレス鋼製オートクレーブ(耐圧ガラス工業社製TVS-1)に秤取し、そこへ硫酸を均一に混合したフェノール6gを添加した。硫酸の量は、フェノールの3重量%の量とした。これらを、密栓した上で、200℃において30分間加熱し、液化した。液化反応後、直ちに氷水中で冷却し、オートクレーブを開栓し、内容物をメタノールで200mLビーカーに洗い出した。得られたメタノール希釈物を20分間攪拌した後、ガラス繊維濾過紙を用いて減圧濾別した。濾別されたメタノール不溶残渣を、105℃において24時間乾燥させた後、秤量し



て、未液化トウモロコシ種皮重量を測定した。濾別されたメタノール不溶区分を、105℃において24時間乾燥させた後、重量分析法で未液化トウモロコシ種皮残渣量を定量した。一方、濾過されたメタノール可溶区分をHPLCで分析し、未反応フェノール量 $W_2$ を測定し、上記式(1)に従って結合フェノール量:CP(%)を決定したところ、75.9%であった。得られた液化物のメタノール溶解区分(すなわち、濾液)に酸化マグネシウムを添加して中和した。次に、メタノールを50℃で蒸発させた後、遊離未反応フェノールを180℃、減圧下において留去することにより、フェノール系樹脂を得た。

【0046】得られた固体状の前記樹脂を、冷凍粉碎機または乳鉢を用いて粉碎し、粉末状にした。粉末状樹脂の熱的性質を、島津製作所製フローテスタCFT-500Aを用いて測定した。熱的性質は、熱軟化温度: $T_s$ 、熱流動温度 $T_f$ 、および130℃、 $1.225 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ のせん断応力下における熔融粘度について測定した。結果を表3にまとめる。

#### 【0047】実施例16

トウモロコシ種皮3gおよびフェノール9gを使用したこと以外は、上記実施例15と同様にして反応および濾別した。濾別されたメタノール不溶残渣およびメタノール不溶区分を、実施例15と同様にして処理し、液化反応後の結合フェノール量:CP(%)158.7%を得た。得られた液化物のメタノール溶解区分(すなわち、\*

\*濾液)に酸化マグネシウムを添加して中和した。次に、メタノールを50℃で蒸発させた後、遊離未反応フェノールを180℃、減圧下において留去することにより、フェノール系樹脂を得た。得られた固体状の前記樹脂を、冷凍粉碎機または乳鉢を用いて粉碎し、粉末状にした。粉末状樹脂の熱的性質を、島津製作所製フローテスタCFT-500Aを用いて測定した。熱的性質は、熱軟化温度: $T_s$ 、熱流動温度 $T_f$ 、および130℃、 $1.225 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ のせん断応力下における熔融粘度について測定した。結果を表3にまとめる。

#### 【0048】比較例8および9

コーンスターチの代わりに木材(マカンバ粉末、20~80メッシュ)10gを用いたこと以外は、実施例10および14に従って液化および樹脂の調製を行い、CP値が69%および88%の木材液化物-フェノール系樹脂を得た。それぞれの樹脂について、熱流動温度 $T_f$ を測定した。結果を表3にまとめる。

#### 【0049】比較例10

20 対照試料としてのNOVOLAC樹脂(日立化成工業社製;商品名HP-700NK;数平均分子量3814)について、上記実施例15と同様にして熱的性質(熱軟化温度: $T_s$ 、熱流動温度 $T_f$ 、および130℃、 $1.225 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ のせん断応力下における熔融粘度)を測定した。結果を表3にまとめる。

#### 【0050】

#### 【表3】

実施例	澱粉系物質 (g)	フェノール類 <sup>b)</sup> (g)	酸触媒 <sup>c)</sup> (g)	CP (%)	中和剤	$T_s$ (°C)	$T_f$ (°C)	熔融粘度 <sup>d)</sup> (ポアズ)
14	10 <sup>a1)</sup>	30	0.9	158.1	MgO	79.9	99.8	467
15	6 <sup>a2)</sup>	6	0.18	75.9	MgO	85	107.5	1662
16	3 <sup>a2)</sup>	9	0.27	158.7	MgO	90.8	110.7	2397
比較例	樹脂組成					$T_s$ (°C)	$T_f$ (°C)	
8	木材液化物-フェノール樹脂(CP=69%)					—	125	
9	木材液化物-フェノール樹脂(CP=88%)					—	160	
10	対照試料: NOVOLAC 樹脂(日立化成工業社製)					90.3	110	

a 1): コーンスターチを使用した。

a 2): トウモロコシ種皮を使用した。

b): フェノールを使用した。

c): 濃硫酸

d): 130℃、 $1.225 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ のせん断応力下で測定

【0051】表3の結果より、実施例14においてデンプン液化物から調製されたフェノール系樹脂オリゴマーの熱的特性は、対照試料である市販のNOVOLAC樹脂に比べ、熱軟化温度 $T_s$ および熱流動温度 $T_f$ がいずれも低いことが分かる。さらに、実施例15の結果より、デンプン工業廃棄物とフェノール類との液化反応重量比

40 が1:1の場合、重量比1:3の実施例14に比べてCP値が小さくなることが分かる。実施例14~16で得られた樹脂を比較例8および9により得られた樹脂と比較すると、実施例14および15で得られた樹脂はいずれも、対照試料である市販のNOVOLAC樹脂よりも熱的性質が高く、より可塑的であり、実施例16で得られた樹脂は、前記市販の樹脂と同程度であることが分かる。熱流動温度については、比較例8で得られた樹脂がCP=69%で $T_f=125^\circ\text{C}$ および比較例9で得られた樹脂がCP=88%で $T_f=160^\circ\text{C}$ といずれも非常に高いのに対し、本発明の実施例14~16で得られた樹脂はいずれも、熱的性質が相対的に低温で可塑化でき

るものであることが分かる。

### 【0052】(3) 硬化成形体の製造

#### 実施例 17

実施例 16 で得られた粉末状のフェノール系樹脂（遊離未反応フェノールを除去したもの）37.7 重量部に、充填剤（木粉）49.5 重量部、ヘキサメチレンテトラミン 9.4 重量部、水酸化カルシウム 2.4 重量部をおよびステアリン酸亜鉛 1.0 重量部を添加し、ラボプラストミル（東洋精機（株）製）を用いて混練・混合した後、金型を用い、圧縮成形温度 170～180℃、成形時間 10 5 分間および成形圧力 50 MPa の条件下において硬化成形した。その結果、寸法 10×2×120 (mm) の\*

\* ノボラック樹脂の JIS 規格に準じた曲げ試験片 7 本が得られた。得られた試験片を 7 本とも、20℃、60%RH の条件下で二昼夜調湿した後、島津オートグラフ AGS-5kNG（島津製作所製）を用いて曲げ試験を行なった。この曲げ試験により、曲げ強度、曲げ弾性率および曲げ破壊仕事量を測定し、7 試料の測定値の平均値をそれぞれ求めた。結果を表 4 に示す。得られた硬化成形体は、優れた外観を有するのみならず、表 4 に示すように、高い曲げ強度、曲げ弾性率および曲げ破壊仕事量を示した。

【0053】

【表 4】

実施例 17	液化物／使用量 (重量部)	充填剤 <sup>1)</sup> (重量部)	硬化剤 <sup>2)</sup> (重量部)	添加物	
				Ca(OH) <sub>2</sub> (重量部)	ステアリン酸亜鉛 (重量部)
	実施例 16/37.7	49.5	9.4	2.4	1.0
圧縮成形条件		曲げ試験 <sup>++</sup>			
温度／時間／圧力 (℃) (分間) (MPa)		曲げ強度 (MPa)	曲げ弾性率 (MPa)	曲げ破壊仕事量 (MPa)	
170～180／ 5／50		55.1	9650	19.9	

1) : 木粉

2) : ヘキサメチレンテトラミン

++ : 成形した試験片を 20℃、60%RH で二昼夜調湿した後、曲げ試験を行なった。

【0054】表 4 の結果より、本発明のフェノール系樹脂組成物の硬化成形体が優れた曲げ試験結果を与えることが分かる。

#### 【0055】生分解性の評価

前記実施例 17 において得られた曲げ試験後の試験片について、以下のような生分解性試験を行った。試験片をコンポスト装置（有限会社自然耕房製ナチュレポケット）に投入し、2 週間処理した後、秤量したところ、投入前の重量に対して 80.1 重量%減少し、その外観の変化からも生分解が進行していることが確認された。すなわち、澱粉系物質としてトウモロコシ種皮を用い、トウモロコシ種皮とフェノールとの液化物（重量比 1 : 3）から調製されたフェノール系樹脂を硬化成形した試験片は、生分解性に優れていることが分かる。

#### 【0056】実施例 18

本実施例では、デンプン工業廃棄物としてトウモロコシ種皮を用いて製造した液化物中の未反応フェノールに、ホルムアルデヒドを反応させて 3 次元構造を有し得るノボラック樹脂様の樹脂を製造した。トウモロコシ種皮 3 g を、20 mL 容のステンレス鋼製オートクレーブ（耐圧ガラス工業社製 TVS-1）に秤取し、そこへ硫酸を均一に混合したフェノール 9 g を添加した。硫酸の量は、フェノールの 3 重量%の量とした。これらを、20

30

0℃において 30 分間加熱し、液化した。液化反応後、直ちに氷水中で冷却し、オートクレーブを開栓し、内容物をメタノールで 200 mL ビーカーに洗い出した。得られたメタノール希釈物を 20 分間攪拌した後、ガラス繊維濾過紙を用いて減圧濾別した。濾別によりメタノール不溶残渣を除去した液化物含有濾液を試料 (i) とし、および別途同様の液化を行った後、濾別せずにメタノール不溶残渣を含む液化物を試料 (i i) とした。試料 (i) と分離されたメタノール不溶区分を、105℃において 24 時間乾燥させた後、秤量して未液化トウモロコシ種皮残渣量を測定した。更に試料 (i) について、HPLC により分析し、未反応フェノール量を測定した。測定された未液化トウモロコシ種皮残渣量を  $W_r$  および未反応フェノール量を  $W_2$  とし、上記式 (1) に従って結合フェノール量 : CP (%) を決定した。

【0057】上記液化物試料 (i i) 中の未反応フェノール量 (モル) に対し、ホルムアルデヒドを 0.8 モル当量となる量のホルマリリン（ホルムアルデヒド 37%水溶液）を添加し、105℃において、20、80 または 120 分間還流加熱して、共重縮合反応させた。反応後、各共重縮合物をアセトンで希釈した後、酸化マグネシウムを添加して中和した。その後、約 20 mmHg の減圧下、50℃で希釈溶媒を、次いで 180℃で遊離未反応フェノールを留去し、樹脂 A～C を得た。得られた固体状の前記樹脂を、冷凍粉碎機または乳鉢を用いて粉碎し、粉末状にした。粉末状樹脂の熱的性質を、島津製作所製フローテスタ CFT-500A を用いて測定し

50

た。熱的性質は、熱軟化温度： $T_f$ 、熱流動温度 $T_f$ および $130^\circ\text{C}$ 、 $1.225 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ のせん断応力下における熔融粘度について測定した。さらに、前記樹脂の $170^\circ\text{C}$ における硬化成形において、樹脂A～Cそれぞれについて、90%硬化するのに要した時間(分間)も測定した。これらの結果を表5にまとめる。\*

実施例18	炭粉系物質 <sup>1)</sup> (g)	フェノール (g)	酸触媒 <sup>a)</sup> (g)	CP (%)	未反応フェノール：ホルムアルデヒド <sup>b)</sup> (モル比)	共重合条件	
						反応条件	
試料(i) <sup>+</sup>	3	9	0.27	158.7	—	—	
試料(ii) <sup>++</sup>	3	9	0.27	158.7	—	—	
共重合物A	樹脂組成	試料(ii) <sup>++</sup> + ホルマリン			1:0.8	105/20	
共重合物B						105/80	
共重合物C						105/120	

\* また、対照試料として、前述の比較例10で使用した日立化成工業社製NOVOLAC樹脂についても上記と同様に熱的性質を測定した結果も表5に示す。

【0058】

【表5】

実施例18	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_f$ ( $^\circ\text{C}$ )	熔融粘度 <sup>c)</sup> (ポアズ)	ノボラック樹脂化収率 (%)	90%硬化時間 <sup>d)</sup> (分間)
試料(i) <sup>+</sup>	98.7	120.8	4629	—	1.87
試料(ii) <sup>++</sup>	84.6	108.2	1302	—	1.96
共重合物A	95.2	118.3	4939	58.7	1.61
共重合物B	98.8	125.0	9104	71.3	1.52
共重合物C	97.5	123.7	5849	72.0	1.26
市販 NOVOLAC 樹脂	90.3	110	—	—	1.74

+: メタノール不溶残渣を除去した液化物

++: メタノール不溶残渣を含む液化物

1): トウモロコシ種皮を使用した。

a): 硫酸

b): ホルムアルデヒドは、ホルマリン(37%ホルムアルデヒド水溶液)の形態で使用した。

c):  $130^\circ\text{C}$ 、 $1.225 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ のせん断応力下で測定

d):  $170^\circ\text{C}$ での硬化成形において樹脂組成物が90%硬化するのに要した時間(分間)

+++ : 比較例10で使用した市販のNOVOLAC樹脂(日立化成工業社製; 商品名HP-700NK; 数平

均分子量3814)

【0059】表5の結果から明らかなように、実施例18に関する熱軟化温度：T<sub>g</sub>は、液化物とその後の共重縮合物との間ではほぼ同程度であったが、熱流動温度：T<sub>g</sub>および溶融粘度は、共重縮合物の方がいずれも高くなった。一方、液化物に関しては、中和後に生成する塩を含むメタノール不溶残渣の有無（試料(i)と(ii)との比較）による硬化成形時間には大きな差異が認められないことから、前記塩の存在は硬化成形に関与しないと考えられる。上記表5の結果からは、各液化物の170℃における90%硬化時間が、比較例として示した市販のNOVOLAC樹脂の硬化時間と比べて若干長い

#### 【0060】実施例19

実施例18で調製した液化物試料(i)中の未反応フェノール量(モル)に対し、ホルムアルデヒドを0.8モル当量となる量のホルマリン(ホルムアルデヒド37%水溶液)を添加し、105℃において、80分間還流加熱して、共重縮合反応させた。反応後、各共重縮合物を\*

\*アセトンで希釈した後、酸化マグネシウムを添加して中和した。その後、約20mmHgの減圧下、50℃で希釈溶媒を、次いで180℃で遊離した未反応フェノールを留去した後、固体を粉碎し、粉末状の樹脂を得た。実施例18で調製した液化物試料(i)および前記(ii)から生成した樹脂、並びに試料(ii)および試料(ii)とホルムアルデヒドとを反応させて得られた共重縮合樹脂A、BおよびCそれぞれの全重量に対し、50重量%の量の本粉充填剤を添加する以外は、実施例17と同じ比率で硬化剤(ヘキサメチレンテトラミン)、硬化促進剤(水酸化カルシウム)および離型剤(ステアリン酸亜鉛)を配合し、ラボプラストミル(東洋精機(株)製)を用いて混練・混合した後、金型を用い、圧縮成形温度170～180℃および成形圧力50MPaの条件下において5分間硬化成形した。成形した試験片を、20℃、60%RHの条件下で二昼夜調湿した後、島津オートグラフAGS-5kNG(島津製作所製)を用いて曲げ試験を行ない、曲げ強度、曲げ弾性率および曲げ破壊仕事量を測定した。結果を表6にまとめる。

#### 【0061】

#### 【表6】

実施例	試料	充填剤 <sup>1)</sup> (重量%)	曲げ試験		
			曲げ強度 (MPa)	曲げ弾性率 (MPa)	曲げ破壊仕事量 (MPa)
19	実施例18(i)	50	56	8545	20
	実施例18(ii)の 共重縮合物	50	69	8202	31
	実施例18(ii)	50	55	8814	19
	実施例18(ii)の 共重縮合物A	50	61	8691	24
	実施例18(ii)の 共重縮合物B	50	66	8292	28
	実施例18(ii)の 共重縮合物C	50	69	8892	29
対照試料	市販NOVOLAC樹脂 <sup>+++</sup>	50	86	9005	37

1) 木粉

+++：比較例10で使用した市販のNOVOLAC樹脂(日立化成工業社製；商品名HP-700NK；数平均分子量3814)

【0062】表6の結果より、液化物、およびその液化物とホルムアルデヒドとの共重縮合反応生成物であるフェノール系樹脂を比較すると、加熱して共重縮合することにより曲げ強度および曲げ破壊仕事量が増加することが分かる。本発明の共重縮合物は、市販のNOVOLAC樹脂と同程度の強度を示すものであることも分かる。

#### 【0063】実施例20

実施例18で調製した共重縮合樹脂Bの全重量に対し、50、60または70重量%の量の本粉充填剤を添加すること以外は、実施例17と同じ比率でヘキサメチレン

テトラミン、水酸化カルシウムおよびステアリン酸亜鉛を配合し、ラボプラストミル(東洋精機(株)製)を用いて混練・混合した後、金型を用い、圧縮成形温度170～180℃および成形圧力50MPaの条件下において5分間硬化成形した。成形した試験片を、20℃、60%RHの条件下で二昼夜調湿した後、島津オートグラフAGS-5kNG(島津製作所製)を用いて曲げ試験を行ない、曲げ強度、曲げ弾性率および曲げ破壊仕事量を測定した。また、対照試料として、比較例10で使用した日立化成工業社製NOVOLAC樹脂に対し、50または60重量%の量の本粉充填剤および実施例17と同じ比率のヘキサメチレンテトラミン、水酸化カルシウムおよびステアリン酸亜鉛を添加した系を上記と同様に硬化成形した試料についても曲げ試験を行なった。各結果

を表 7 にまとめる。

\* 【表 7】

【0064】

\*

実施例	試 料	充填剤 <sup>1)</sup> (重量%)	曲げ試験		
			曲げ強度 (MPa)	曲げ弾性率 (MPa)	曲げ破壊仕事量(MPa)
20	実施例18(i)の 共重縮合物B	50	66	8292	28
		60	78	8957	36
		70	82	8994	45
対照試料	市販NOVOLAC樹脂 <sup>+++</sup>	50	86	9005	37
		60	101	9038	63

1) 木粉

+++ : 比較例 10 で使用した市販の NOVOLAC 樹脂 (日立化成工業社製 ; 商品名 HP-700NK ; 数平均分子量 3814)

【0065】表 7 の結果より、実施例 18 の共重縮合物 B (デンプン工業廃棄物としてトウモロコシ種皮を使用) に関しては、充填剤の添加量が増加するほど曲げ強度が高くなり、添加量 70 重量% では、木粉を 50 重量% 配合した市販の NOVOLAC 樹脂とほぼ同程度の※20

※機械特性を示すことが分かる。また、トウモロコシ種皮から得られたデンプン工業廃棄物の分子量は、1230 ダルトンと、市販の NOVOLAC 樹脂よりも低いことも分かった。すなわち、本発明においてトウモロコシ種皮を使用すると、分子量がより低くかつ木粉充填剤との親和性の高い共重縮合物が得られることから、充填剤の分散性が向上し、結果として、優れた機械特性が得られたものと考えられる。

フロントページの続き

F ターム (参考) 4F071 AA08 AA41 AA73 AA78 AA85  
AA88 AB18 AB19 AC07 AC09  
AC11 AC12 AD02 AE02 AE17  
AG01 AG05 AG28 AH04 AH19  
BA01 BB03 BC01  
4J002 AB04W AH00X CC29W DE146  
DJ006 DJ036 DJ056 DL006  
GG02 GJ01 GT00